

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

L3: Entry 1 of 1

File: DWPI

May 11, 2000

DERWENT-ACC-NO: 1998-298886

DERWENT-WEEK: 200031

COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy resins for dental materials - contain cycloaliphatic epoxide compound monomers with at least two epoxy cyclohexyl groups

INVENTOR: GASSER, O; GUGGENBERGER, R ; LECHNER, G ; SOGLOWEK, W ; WEINMANN, W ; ZECH, J

PRIORITY-DATA:

1996DE-1048283

November 21, 1996

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
AU 719390 B	May 11, 2000	N/A	000	C08G059/02
<u>DE 19648283 A1</u>	May 28, 1998	N/A	027	C08L063/00
WO 9822521 A1	May 28, 1998	G	000	C08G059/02
AU 9854849 A	June 10, 1998	N/A	000	C08G059/02
EP 879257 A1	November 25, 1998	G	000	C08G059/02
CN 1209821 A	March 3, 1999	N/A	000	C08G059/02

INT-CL (IPC): A61K 6/08; A61K 6/087; C07F 7/18; C07F 7/21; C08G 59/02; C08G 59/22; C08G 59/24; C08G 59/26; C08G 59/32; C08G 59/38; C08K 5/053; C08L 63/00; C09D 163/00; C09J 163/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19648283A

BASIC-ABSTRACT:

A polymerisable material (M) contains the following components : (A) 3-80 wt.% epoxide of formula type A and/or B ; (B) 0-80 wt.% at least one epoxide other than (A) ; (C) 3-85 wt.% filler ; (D) 0.01-25 wt.% initiator, reaction retardant and/or accelerator ; and (E) 0-25 wt.% auxiliary agent : Z = 0-22C (sic) (cyclo)aliphatic or aromatic group, in which at least one C atom may be replaced by O, C=O, -O(C=O), SiR₂ and/or NR ; R = 1-7C aliphatic group in which at least one C atom may be replaced by O, C=O and/or -(C=O)- ; A = 1-18C (cyclo)aliphatic or aromatic group, in which at least one C atom may be replaced by O, C=O, -O(C=O), SiR₂ and/or NR ; B1, B2, D, E = H or 1-9C aliphatic group in which at least one C atom may be replaced by O, C=O, -O(C=O), SiR₂ and/or NR ; n = 2-7 ; m = 1-10 ; p, q = 1-5 ; and X = CH₂, S or O. Numerous epoxide compounds are also claimed.

USE - (M) or cycloaliphatic epoxide compounds are used as coating materials, adhesives or dental materials (claimed), e.g. for tooth fillings or making artificial teeth.

ADVANTAGE - (M) cure more quickly, have good mechanical properties (especially in terms of compression, bend and impact strength) and shrink less during curing.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 196 48 283 A 1

②① Aktenzeich n: 196 48 283.6
②② Anmeldetag: 21. 11. 96
②③ Offenlegungstag: 28. 5. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 L 63/00
C 09 J 163/00
C 08 K 5/053
C 09 D 163/00
A 61 K 6/08
C 07 F 7/18
C 07 F 7/21
// (C08L 63/00,83:04)
C08G 59/24,59/30,
59/32,59/34,59/38,
59/68

DE 196 48 283 A 1

⑦① Anmelder:

THERA Patent GmbH & Co. KG Gesellschaft für
industrielle Schutzrechte, 82229 Seefeld, DE

⑦④ Vertreter:

Abitz & Partner, 81679 München

⑦② Erfinder:

Weinmann, Wolfgang, Dr., 82211 Herrsching, DE;
Gasser, Oswald, Dr., 82229 Seefeld, DE;
Guggenberger, Rainer, Dr., 82211 Herrsching, DE;
Lechner, Günther, Dr., 82237 Wörthsee, DE;
Soglowek, Wolfgang, Dr., 82211 Herrsching, DE;
Zech, Joachim, Dr., 82229 Seefeld, DE

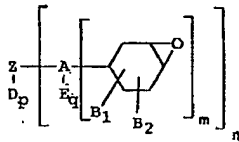
⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	44 05 148 C1
DE	195 34 668 A1
DE	44 21 623 A1
DE	43 24 322 A1
DE	41 33 494 A1
DE	30 38 153 A1
US	55 56 896
US	45 76 999
US	42 79 717
EP	07 48 831 A2
EP	05 24 524 A1
EP	04 34 010 A1
EP	03 81 096 A2
WO	96 13 538 A2
WO	95 30 402 A1

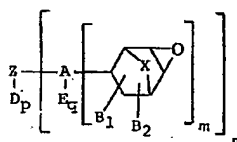
⑤④ Polymerisierbare Massen auf der Basis von Epoxiden

- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft polymerisierbare Massen, enthal-
tend
(a) 3 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches
von Epoxiden der allgemeinen Formel:

Typ A



Typ B



in welcher bedeuten:

Z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromati-
schen Rest mit 0 bis 22 C-Atomen oder eine Kombination
dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O,
C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können und
wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist,
wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder
-(C=O)- ersetzt sein können,

A einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromati-
schen Rest mit 1 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination
dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O,
C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wo-
bei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei
dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder
-O(C=O)- ersetzt sein können,

B₁, B₂, D, E unabhängig voneinander ein H-Atom oder ein-
en aliphatischen Rest mit 1 bis 9 C-Atomen, wobei ein
oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/
oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer

Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere
C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein
können,

n 2-7,
m 1-10,

p 1-5,
q 1-5 und

X CH₂, S oder O,

(b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches
von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,

(c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe,

(d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer...

DE 196 48 283 A 1

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Massen auf der Basis von Epoxiden, neue cycloaliphatische Epoxide und ihre Verwendung.

- 5 In polymerisierbaren Dentalmassen wurden bis lang vorwiegend Methacrylat- und Acrylatmonomere verwendet. Besondere Aufmerksamkeit verdient das von Bowen beschriebene 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy(2-hydroxy-3,1-propandiylo)-methacrylsäureester]-propylen (Bis-GMA) [US-A-3 066 112]. Mischungen dieses Methacrylats mit Triethylenglykoldimethacrylat dienen auch heute noch als Standardrezeptur für dentale plastische Direkt-Füllungswerkstoffe. Auch Methacrylderivate des zweifach formylierten Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decans haben sich als Monomere für
- 10 Dentalcomposite bewährt [W. Gruber et al., DE-A-27 14 538; W. Schmitt et al., DE-C-28 16 823; J. Reiniers et al., EP-A-0 261 520]. Ein großer Nachteil der bekannten polymerisierbaren Dentalmassen ist der Polymerisationsschrumpf, der beispielsweise bei der Anwendung als Füllungsmaterial durch die Bildung von Randspalten Sekundärkaries verursachen kann. Weiterhin führt bei Dentalmassen auf Acrylatbasis die Polymerisationsinhibierung durch Sauerstoff zur Ausbildung einer sogenannten Schmierschicht, die beispielsweise bei Füllungen unerwünscht, sogar schädlich ist. Schließlich
- 15 weisen polymerisierbare Dentalmassen auf Acrylatbasis eine geringe Haftung an der Zahnschubstanz auf.

Obwohl es umfangreiche Erfahrungen mit Epoxiden und cycloaliphatischen Epoxiden gibt (US-A-2 716 123, US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), sind solche Monomere und daraus formulierte kationisch polymerisierbare Massen mit den für dentale Anwendungen notwendigen Eigenschaften zu keinem Zeitpunkt kommerziell verfügbar gewesen.

- 20 Die Herstellung bifunktioneller cycloaliphatischer Epoxide wird bereits in Patenten der 50er Jahre beschrieben (US-A-2 750 395, US-A-900 506, US-A-907 149, US-A-2 745 847, US-A-2 853 499, US-A-3 187 018, US-A-2 863 881, US-A-2 853 498). Siliciumhaltige cycloaliphatische Epoxide wurden von Crivello et al. in verschiedenen Publikationen beschrieben (EP-A-0 449 027; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 28 (1990) 479, ibid. 31 (1993) 2563; ibid. 31 (1993) 2729; ibid. 31 (1993) 3109; ibid. 31 (1993) 3121; ibid. 33 (1995) 2463). Es handelt sich bei den bekannten cycloaliphatischen Epoxiden im wesentlichen um niedermolekulare Monomere, die zwar einen etwas verminderten Polymerisationsschrumpf besitzen [J. Adhes. Sci. Technol. 9(10) 1995, 1343; DE-A-43 40 949], die aber aufgrund ihrer hohen Funktionsdichte den Anforderungen (Verarbeitung, physikalische Eigenschaften) für dentale Anwendungen nicht genügen.

- 25 Über kationisch härtbare Epoxidmassen für dentale Anwendungen ist nur wenig bekannt: Das Patent US-A-5 556 896 beschreibt epoxidhaltige Massen, die notwendigerweise als schrumpfkompensierende Monomere Spiroorthocarbonate enthalten müssen. Im Jahre 1956 beschrieb Bowen eine Masse, bestehend aus Quarzsand und einem aliphatischen Diepoxid (Bisphenol-A-diglycidylether) die im ausgehärteten Zustand angeblich gute Stabilität im Mundmilieu aufwies [J. Dent. Res. 35, 1956, 360-379]. Die Fa. Ciba beschrieb 1958 im Patent AT-A-204 687 Epoxid-Dentalmassen auf Basis von Bisphenol A, die mittels Lewis-Säure-Katalysatoren ausgehärtet wurden. Problematisch bei diesen Zubereitungen war die lange Aushärtzeit, bzw. die geringe mechanische Festigkeit und Langzeitstabilität.

- 35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, polymerisierbare Massen bereitzustellen, die im Vergleich zu den bekannten Massen neben hoher Reaktivität und den notwendigen mechanischen Eigenschaften einen geringen Volumenschrumpf aufweisen.

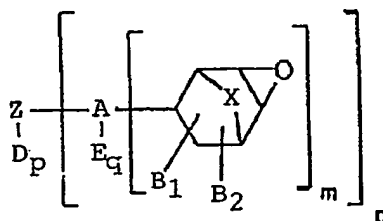
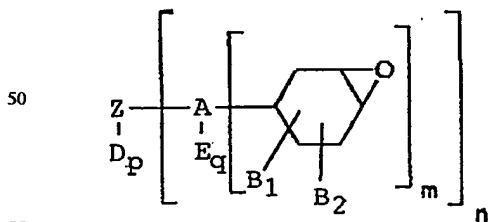
Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch polymerisierbare Massen, enthaltend

- 40 (a) 3 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 75 Gew.-% und insbesondere 5 bis 70 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:

Typ A

Typ B

45



in welcher bedeuten:

- Z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 0 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können und wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

- A einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 15 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

- 65 B₁, B₂, D, E unabhängig voneinander ein H-Atom oder einen aliphatischen Rest mit 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 7 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -

O(C=O)- ersetzt sein können,

n 2-7, vorzugsweise 2-5, insbesondere 2-4,

m 1-10, vorzugsweise 1-7, insbesondere 1-5,

p 1-5, vorzugsweise 1-4, insbesondere 1 oder 2,

q 1-5, vorzugsweise 1-4, insbesondere 1 oder 2 und

X CH₂, S oder O

(b) 0 bis 80, vorzugsweise 0 bis 70 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,

(c) 3 bis 85, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% Füllstoffe

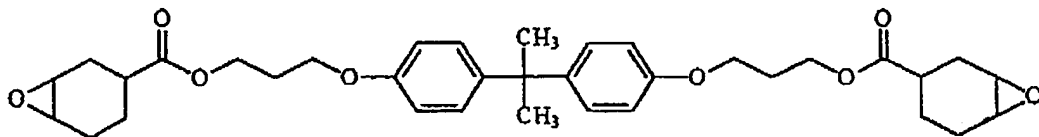
(d) 0,01 bis 25, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,

(e) 0 bis 25, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% Hilfsstoffe,

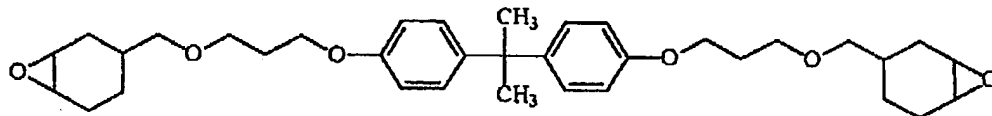
wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Masse bezogen sind.

Bevorzugte erfindungsgemäße Massen enthalten als Komponente (a) eines oder mehrere der nachstehend aufgeführten Epoxide:

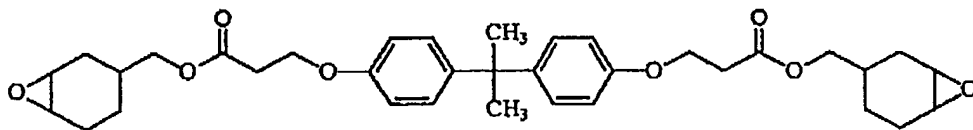
i) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propylen



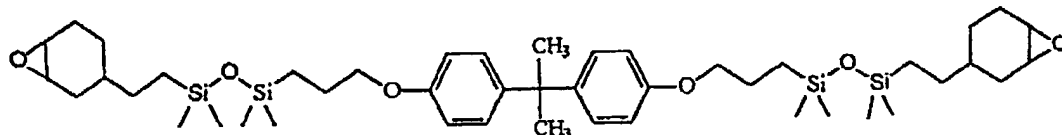
ii) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propylen



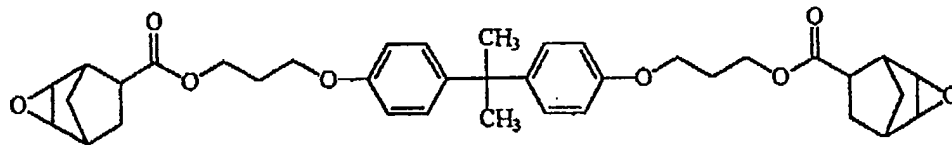
iii) 2,2-Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl(4,1-phenylenoxy-3,1-propylcarbonsäureester)]propylen



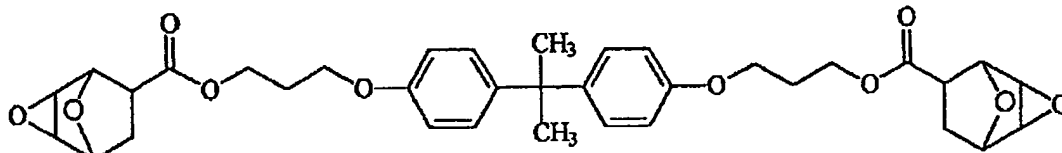
iv) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propylen



v) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3-oxatricyclo-[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]propylen



vi) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]propylen



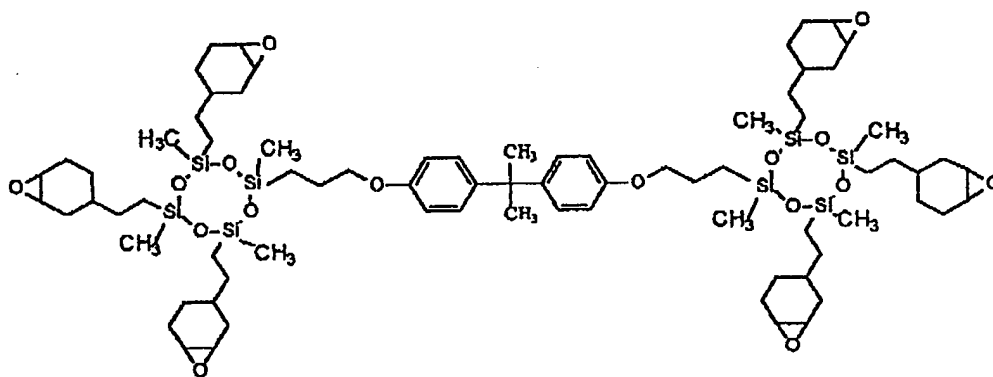
vii) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-[3,5,7-tris-(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcy-

clotetrasiloxanyl]]propylen

5

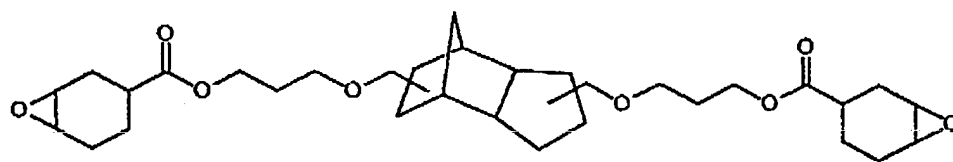
10

15

viii) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

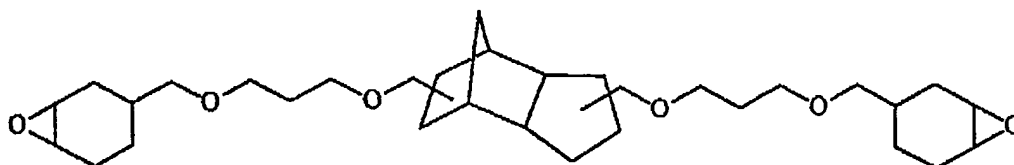
20

25

ix) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

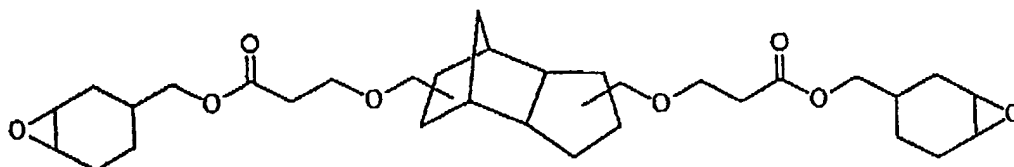
30

35

x) Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl-propancarbonsäure-1-oxy-methandiyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

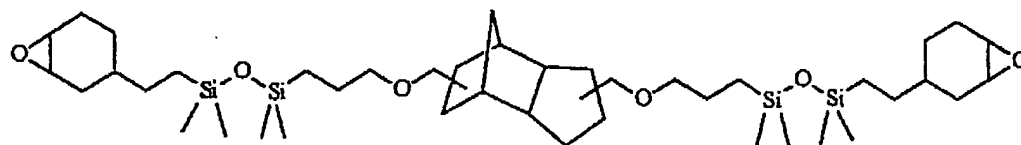
40

45

xi) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

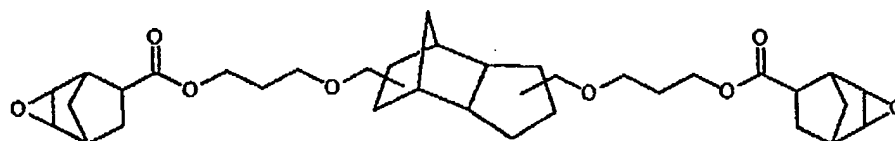
50

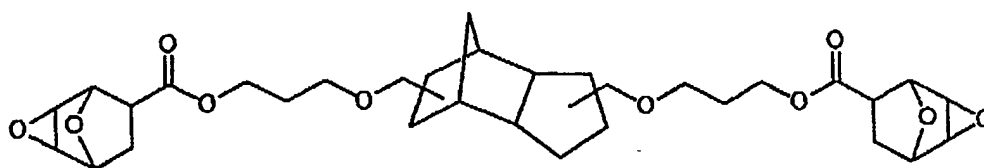
55

xii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3-oxatricyclo-[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl}tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

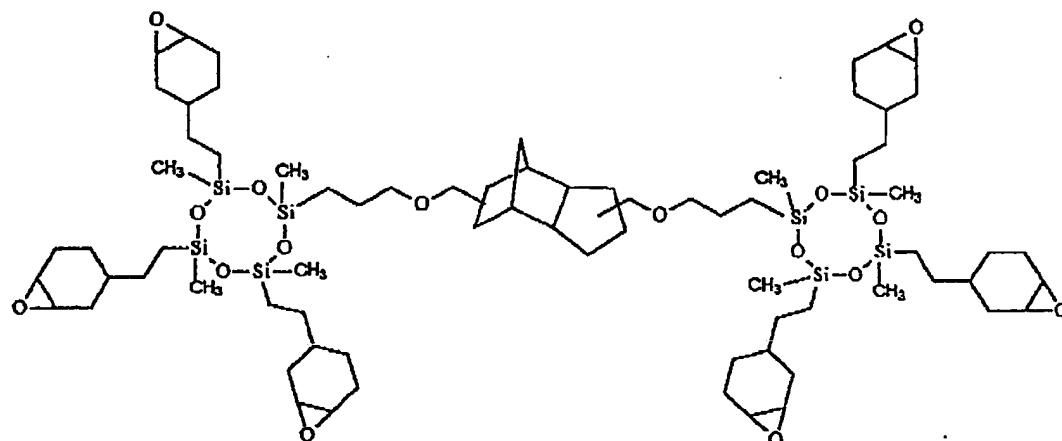
60

65

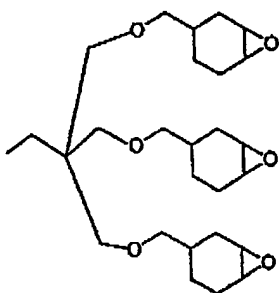
xiii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo-[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl}tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]decan



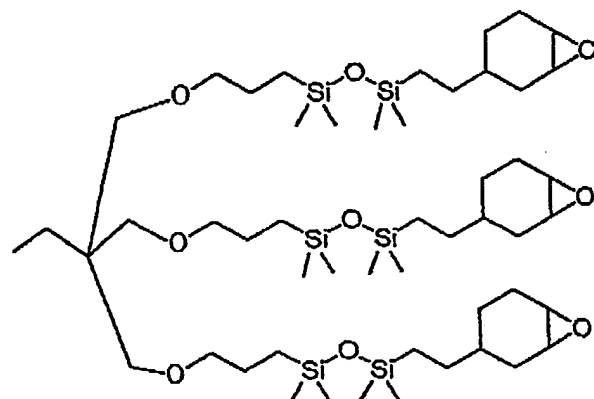
xiv) Bis(methandiyl-oxy-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotrasiloxanyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan



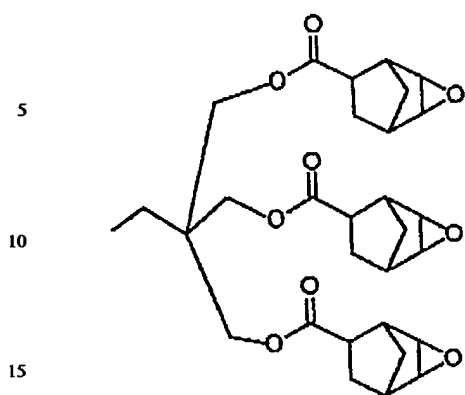
xv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan



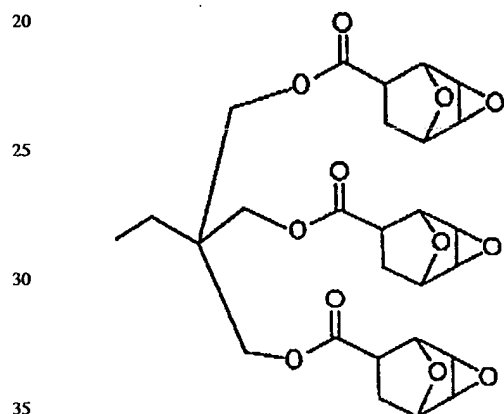
xvi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-1,3-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan



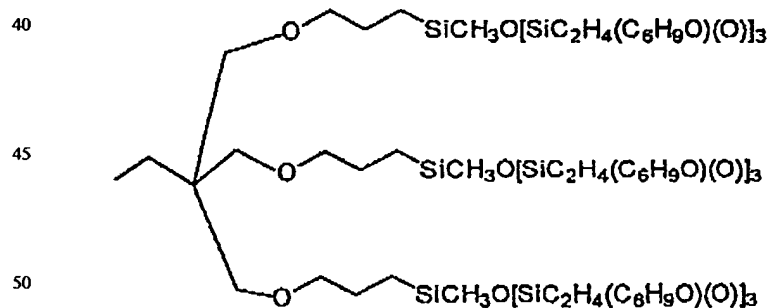
xvii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan



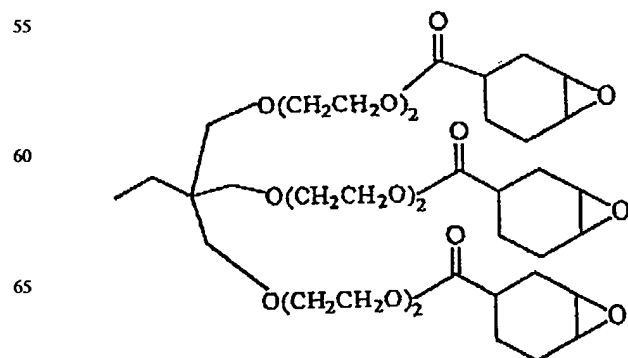
xviii) 1,1,1-Tris[methandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-octyl-6-carboxy]propan



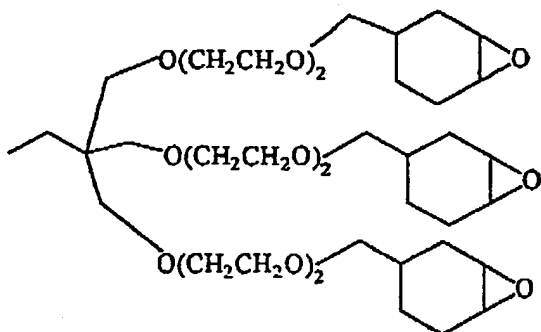
ixx) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan



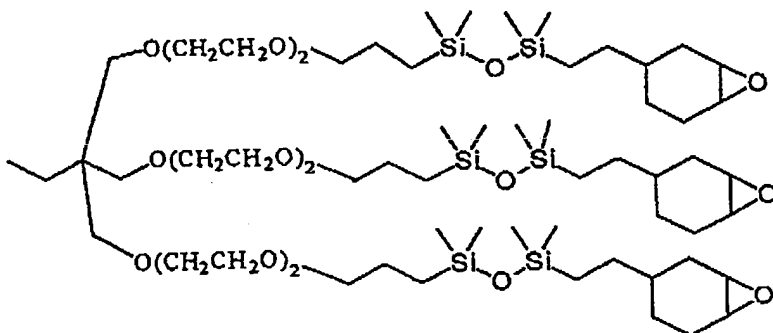
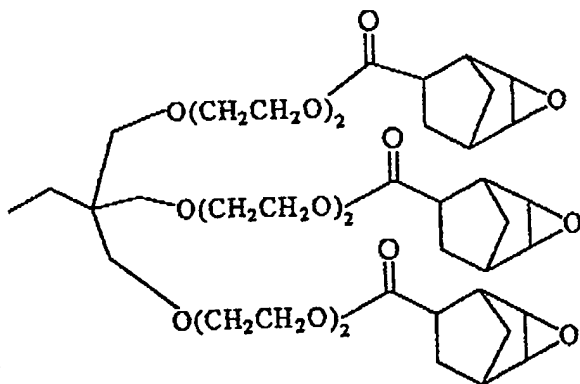
xx) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propan

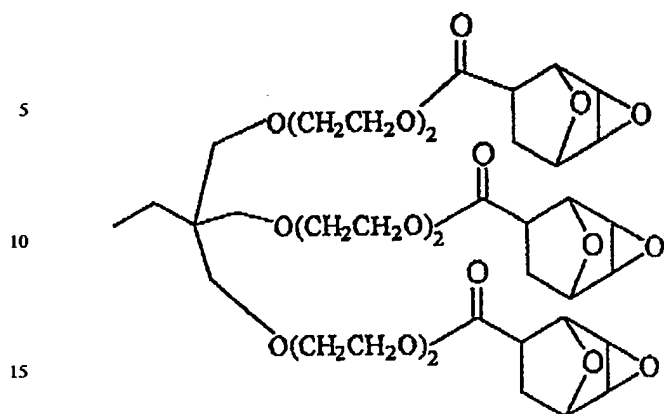


xxi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

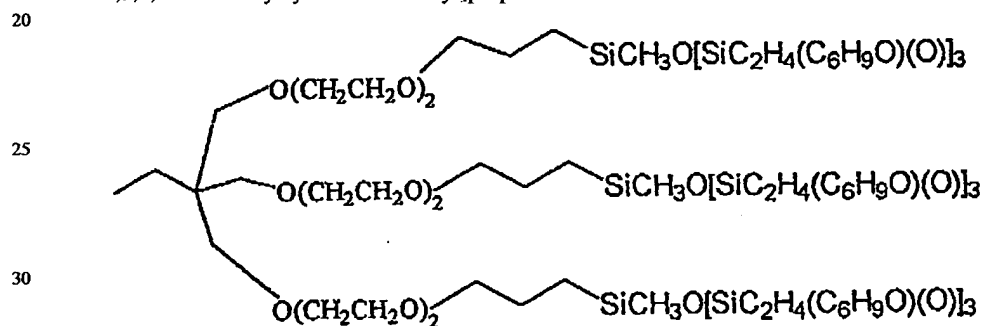


xxii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

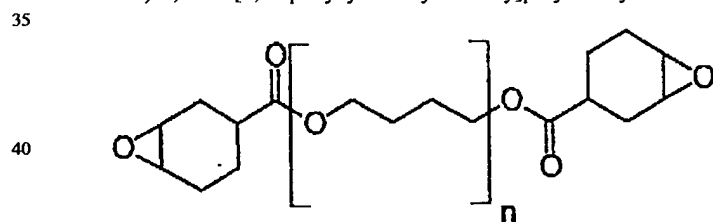
xxiii) 1,1,1-Tris{methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propanxxiv) 1,1,1-Tris{methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan



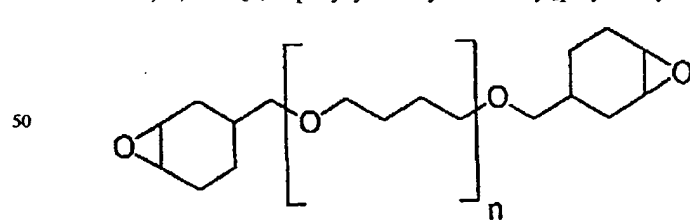
xxv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-propan-diyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan



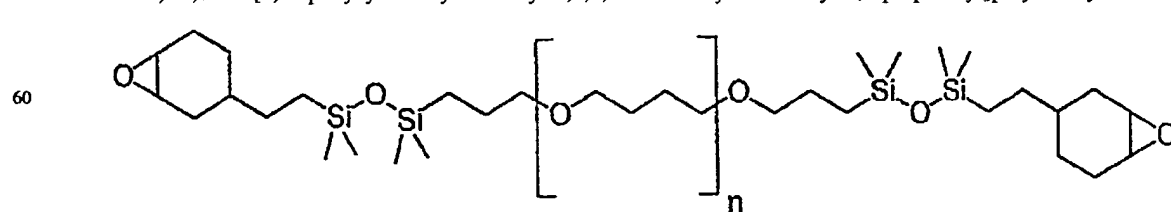
xxvi) α,ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylcarboxy]polytetrahydrofuran



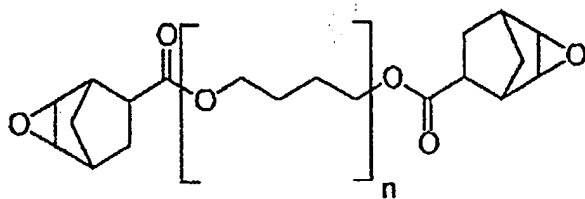
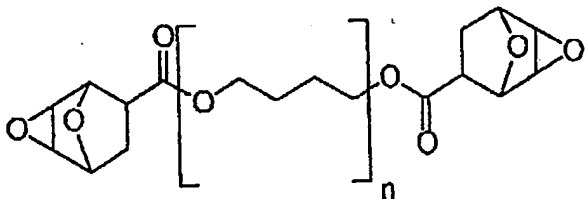
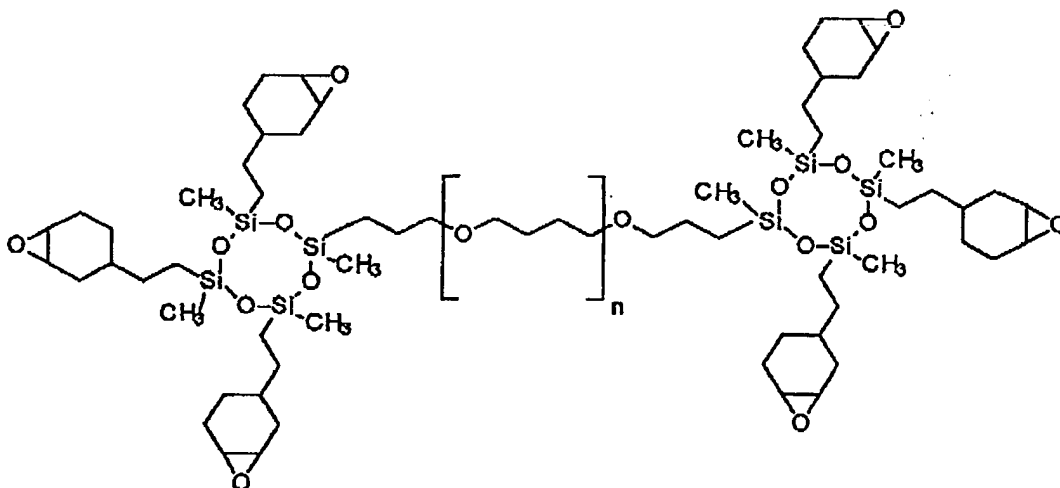
xxvii) α,ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl]polytetrahydrofuran



xxviii) α,ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylethandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-3,1-propandiyl]polytetrahydrofuran



xxix) α,ω -Bis[3-oxytricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]polytetrahydrofuran

xxx) α,ω -Bis{3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}polytetrahydrofuranxxxi) α,ω -Bis-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)polytetrahydrofuran

Die Erfindung bezieht sich auch auf die vorgenannten, einzeln aufgeführten neuen cycloaliphatischen Epoxide per se.

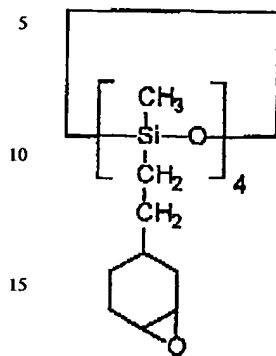
Die Epoxide können auf einfache Weise hergestellt werden. Zur Herstellung der Epoxide vom Typ A ohne Siloxanyl-Einheiten werden die durch klassische Veretherung bzw. Veresterung von Di-, Tri- oder Polyolen mit Cyclohexencarbonsäure bzw. Cyclohexenylmethanol erhaltenen cycloaliphatischen Alkene mit Perbenzoesäure im geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise in Diethylether, epoxidiert. Nach beendeter Reaktion wird mehrmals mit Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

Die Herstellung der Epoxide vom Typ A mit Siloxanyl-Einheiten gelingt durch zweistufige, klassische Hydrosilylierungen: Zu einem Überschuß eines Siloxans mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen und katalytischen Mengen H_2PtCl_6 , gelöst in geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Hexan), werden Verbindungen mit zwei, drei oder mehreren terminalen Alken-Funktionen zugegeben. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch von ausgefallenem Platin befreit, einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. In einer zweiten Hydrosilylierung wird die erhaltene di-, tri- oder polysiloxanhaltige Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, z. B. in Toluol oder Alkanen, und mit H_2PtCl_6 und Vinylcyclohexenepoxid erhitzt. Das Gemisch wird von ausgefallenem Platin befreit und einmal mit Wasser gewaschen. Das Produkt erhält man, indem man die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert.

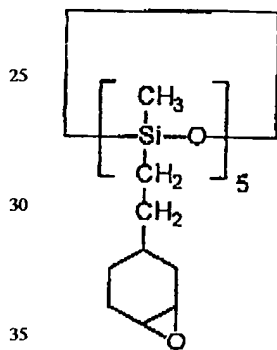
Zur Herstellung der Epoxide vom Typ B mit terminalen 3-Oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octanyl-Einheiten werden Di-, Tri- oder Poly(meth)acrylate mit substituierten (oder unsubstituierten) monomerem Cyclopentadien, Thiophenen oder Furanen unter Lewis-Säure-Katalyse (beispielsweise $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$) unter Normaldruck oder im Autoklaven zu den entsprechenden Diels-Alder-Produkten umgesetzt. Die Epoxidierung der endocyclischen Doppelbindung gelingt mit Perbenzoesäure im geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise in Diethylether. Nach beendeter Reaktion wird mehrmals mit Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Massen können neben den erfindungsgemäßen Epoxiden als Komponente (b) andere, niederviskose Epoxide enthalten. Niederviskose Epoxide gemäß (b) können beispielsweise sein: 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (US-A-2 716 123), 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat (US-A-2 716 123) oder verwandte Epoxide, Vinylcyclohexendiepoxyd (US-A-2 948 688),

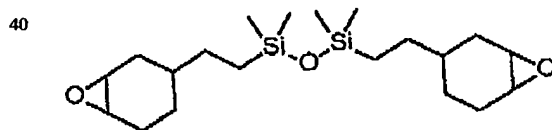
Dicyclopentadiendioxid (US-A-2 985 667), Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat (US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), 1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan der folgenden Formel:



20 1,3,5,7,9-Pentakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxan (US-A-5 085 124) der folgenden Formel:



und niedermolekulare Siloxane, die mit cycloaliphatischen Epoxiden funktionalisiert sind, beispielsweise 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan (EP-A-0 449 027, EP-A-0 574 265) der folgenden Formel:



Die niederviskosen Epoxide gemäß Komponente (b) sind in einer Konzentration von 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-%, vorhanden, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse.

Anorganische Füllstoffe gemäß Komponente (c) können übliche dentale Füllstoffe, beispielsweise Quarz, gemahlene gegebenenfalls röntgenopake, gegebenenfalls reaktive Gläser, schwer lösliche Fluoride, wie CaF₂, YF₃ (EP-B-0 238 025), Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäure oder deren Granulate sein. Ebenso können ein oder mehrere wasserlösliche anorganische komplexe Fluoride der allgemeinen Formel A_nM_mF_m, worin A ein ein- oder mehrwertiges Kation, M ein Metall der III, IV oder V Haupt- oder Nebengruppe, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und m eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeuten (DE-A-44 45 266), als fluoridabgebende Bestandteile enthalten sein. Sie sind in einer Konzentration von 3 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% und insbesondere 30 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, in den Dentalmassen enthalten. Zum besseren Einbau in die Polymermatrix kann es von Vorteil sein, die Füllstoffe sowie gegebenenfalls die röntgenopaken Zusatzstoffe, wie YF₃, zu hydrophobieren. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Trimethoxyglycidylsilan. Die maximale Korngröße der anorganischen Füllstoffe beträgt vorzugsweise 20 µm, insbesondere 12 µm. Ganz besonders bevorzugt werden Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße < 7 µm eingesetzt.

Initiatoren gemäß Komponente (d) der erfindungsgemäßen Massen können sein: Lewis- oder Brønsted-Säuren bzw. Verbindungen, die solche Säuren freisetzen, welche die Polymerisation initiieren, beispielsweise BF₃ oder dessen etherische Addukte (BF₃ · THF, BF₃ · Et₂O, etc.), AlCl₃ FeCl₃, HPF₆, HAsF₆, HSbF₆, HBF₄ oder Substanzen, die nach Bestrahlen durch UV oder sichtbares Licht oder durch Wärme und/oder Druck die Polymerisation auslösen, wie z. B. (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-tetrafluoroborat, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluoroantimonat, substituierte Diaryliodoniumsalze und Triarylsulfoniumsalze. Als Beschleuniger können Peroxyverbindungen vom Typ der Perester, der Diacylperoxide, der Peroxydicarbonate und der Hydroperoxide eingesetzt werden. Bevorzugt werden Hydroperoxide verwendet, als besonders bevorzugter Beschleuniger kommt Cumolhydroperoxid in etwa 70 bis 90%iger Lösung in Cumol zum Einsatz. Das Ver-

hältnis von Photoinitiator zu Cumolhydroperoxid kann in weiten Grenzen von 1 : 0,001 bis 1 : 10 variiert werden, vorzugsweise wird jedoch ein Verhältnis von 1 : 0,1 bis 1 : 6 und besonders bevorzugt von 1 : 0,5 bis 1 : 4 verwendet. Die Verwendung von Komplexbildnern, wie beispielsweise Oxalsäure, 8-Hydroxychinolin, Ethylendiamintetracessigsäure und aromatischen Polyhydroxyverbindungen ist ebenfalls möglich. Als Verzögerer können Basen, typischerweise tertiäre Amine, zugesetzt werden. Die Komponente (d) liegt in der erfindungsgemäßen Masse in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, vor.

Geeignete Hilfsstoffe gemäß Komponente (e) können beispielsweise üblicherweise auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren, Pigmente oder Verdünnungsmittel sein.

Die erfindungsgemäßen epoxidhaltigen, polymerisierbaren Massen eignen sich insbesondere als Werkstoffe für dentale Zwecke, beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffzähnen oder Provisorien, als Beschichtungsmittel, zum Verkleben von Substraten sowie als dentale Füllungsmaterialien.

Einen besonderen Vorteil bieten die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Massen bei dentalen Anwendungen. Der Volumenschwund der erfindungsgemäßen Massen liegt weit unterhalb des Schrumpfes der bekannten Massen, die auf Methacrylatmonomeren basieren. Dadurch kann beispielsweise die Randspaltproblematik bei Füllungsmaterialien weitgehend vermieden werden. Ebenso ist die Dimensionsstabilität und die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Epoxide und der daraus hergestellten polymerisierbaren Massen bei Präzisions-Modellmaterialien von großem Vorteil.

Gegenüber Dentalmassen auf Acrylatbasis, die im Vergleich zu epoxidbasierenden Massen eine sehr kurze Abbindezeit und daher eine schlagartige Aushärtung aufweisen, zeigen die erfindungsgemäßen Massen eine über einen Zeitraum von beispielsweise 10 bis 240 Sekunden gleichmäßig ablaufende Erhärtung. Spannungen innerhalb der entstandenen Polymeren werden somit vermieden. Die erfindungsgemäßen Massen weisen daher auch eine optimale Verarbeitungszeit auf, bevor sie ihre endgültige Härte erreichen.

Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Massen zeigen neben hohen Druck- und Biegefestigkeiten überraschend hohe Schlagzähigkeiten, was für dentale Anwendungen herausragende Bedeutung besitzt.

Die erfindungsgemäßen dentalen Füllungsmaterialien zeigen außerdem eine überraschend gute Haftung an der Zahnschubstanz.

Beispiele zur Synthese der erfindungsgemäßen Monomere

1. Herstellung von 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propylen

100 g 2,2-Bis(4-oxypentylhydroxyphenyl)propan werden mit 85 g 4-Cyclohexencarbonsäure 6 Stunden in Toluol am Rückfluß gehalten. Das Lösungsmittel und die überschüssige 4-Cyclohexencarbonsäure werden abdestilliert. Zurück bleiben 161 g 2,2-Bis(4-oxypentylphenyl-3-cyclohexenylcarboxylat)propan, welche zu 83 g Perbenzoesäure in 500 ml Diethylether gegeben werden. Nach 8 Stunden Reaktionszeit wird mehrmals mit 10%iger Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

2. Herstellung von Bis(3,4-epoxycyclohexylethyl-tetramethyldisiloxanylpropoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

174 g Tetramethyldisiloxan werden in 800 ml Hexan vorgelegt und mit 120 mg H₂PtCl₆ versetzt. Dazu werden 80 g Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-diallylether gegeben und 3 Stunden auf 85°C (Sdp) erhitzt. Das Gemisch wird von ausgefallenem Platin befreit, einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Hexan und flüchtige Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert. Das erhaltene Bis(tetramethyldisiloxanylpropoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan wird in 200 ml Hexan gelöst mit 120 mg H₂PtCl₆ und 71 g Vinyl-3,4-cyclohexenepoxid versetzt und 3 Stunden auf 85°C erhitzt. Das Gemisch wird von ausgefallenem Platin befreit, einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Man erhält nach Einengen der Reaktionsmischung im Vakuum 202 g Bis(3,4-epoxycyclohexylethyl-tetramethyldisiloxanylpropoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan.

3. Herstellung von α,ω -Bis(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)-polytetrahydrofuran

126 g α,ω -Polytetrahydrofuran-600-diallylether werden zu 151 g 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan und 110 mg H₂PtCl₆ in 700 ml Hexan gegeben. Nach 3 Stunden bei 85°C wird ausgefallenes Platin abgetrennt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt α,ω -Bis-[3,5,7-tris(3,4-epoxycyclohexylethyl)-3-propyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]-polytetrahydrofuran, welches mit 179 g Vinylcyclohexenepoxid und 130 mg H₂PtCl₆ in 800 ml Toluol 3 Stunden auf 120°C erhitzt wird. Ausgefallenes Platin wird abgetrennt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Zurück bleiben 339 g α,ω -Bis-[3,5,7-tris(3,4-epoxycyclohexylethyl)-3-propyl-1,3,5,7-tetramethyl-cyclotetrasiloxanyl]-polytetrahydrofuran.

4. Herstellung von α,ω -Bis(6-methyl-dioxatricyclo-[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy)polyethylenglykol

85 g α,ω -Polyethylenglykol-600-dimethacrylat werden mit 19 g Furan in 300 ml Toluol im Autoklaven bei 10 bar 4 Stunden auf 120°C erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt α,ω -Bis(3-methyl-7-oxabicyclo[2.2.1]heptyl-3-carboxy)polyethylenglykol, das zu einer Lösung von 31 g Perbenzoesäure in 300 ml Diethylether zugetropft wird. Nach 8 Stunden Reaktionszeit wird mehrmals mit 10%iger Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

5. Herstellung von 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]-propan

168 g 1,1,1-Tris[methandiyl-hydroxy-bis(ethandiyl-oxy)]propan werden in 600 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Es werden portionsweise 178 g Kalium-tert.-butanolat zugegeben und eine Stunde bei 30°C gerührt. Anschließend werden 277 g 3-Cyclohexenylbrommethan, gelöst in 300 ml Tetrahydrofuran, zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden auf 75°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, das Gemisch mit Methyl-tert.-butylether aufgeschlämmt und der Niederschlag abfiltriert. Nach wäßriger Extraktion verbleiben 249 g 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-methandiyl-3-cyclohexenyl]propan, die in 500 ml Diethylether gelöst werden. Diese Lösung wird zu 61 g Perbenzoesäure in 400 ml Diethylether gegeben und nach 8-stündiger Reaktionszeit mehrmals mit 10%iger Natronlauge gewaschen. Das Gemisch wird über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

Beispiele für polymerisierbare Massen

1. Allgemeine Herstellung polymerisierbarer Massen

1.1 Einkomponentige, licht- oder UV-härtende Systeme

Die Herstellung der erfindungsgemäß polymerisierbaren, einkomponentigen Massen ist ein zweistufiges Verfahren, bei dem in der ersten Stufe eine homogene Vormischung aller Bestandteile mit Ausnahme des Photoinitiators erfolgt. In einer zweiten Stufe wird der Photoinitiator unter Ausschluß von Licht homogen in die Paste eingeknetet. Nach vollständiger Einmischung der so erhaltenen verarbeitungsfähigen erfindungsgemäßen Epoxidharze erfolgt die Abfüllung in lichtundurchlässige Behälter.

1.2 Zweikomponentige Systeme

Die Herstellung der erfindungsgemäß polymerisierbaren zweikomponentigen Massen erfolgt, indem zunächst eine homogen gemischte Komponente A hergestellt wird, bestehend aus den Epoxid-Monomeren, einem Füllstoffanteil, den Verzögerern, Beschleunigern und den Hilfsstoffen. Weiterhin wird eine homogen gemischte Komponente B hergestellt, bestehend aus dem Initiator, Verdünnungsmittel und einem weiteren Füllstoffanteil. Die Komponenten A und B werden beispielsweise in ein Doppelkartuschensystem eingefüllt. Durch einen statischen Mischer am Kartuschensystem ist die zweikomponentige Masse direkt verarbeitbar.

2. Anwendungsbeispiele

Beispiel 1

Komponente A: Aus 17,6 Gew.-Teilen α,ω -Bis-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)-ditetrahydrofuran, 17,6 Gew.-Teilen 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat und 64,7 Gew.-Teilen eines silanisierten, pigmentierten Quarzes wird eine Paste geknetet. Eine zweite Komponente B besteht aus 32,8 Gew.-Teilen Polyethylenglykol, 4,7 Gew.-Teilen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und 62,5 Gew.-Teilen eines silanisierten, pigmentierten Quarzes. Die Pasten A und B werden in einem Verhältnis 2 : 1 über einen statischen Mischer gemischt. Die Masse härtet innerhalb von zwei Minuten aus.

Beispiel 2

Aus 18 Gew.-Teilen Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester)-tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decan, 10 Gew.-Teilen 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan, 68,9 Gew.-Teilen eines silanisierten, pigmentierten Quarzes, 1,2 Gew.-Teilen (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)-eisenhexafluorophosphat und 1,8 Gew.-Teilen Cumolhydroperoxid wird eine Paste geknetet, die durch Bestrahlen mit einer Lampe (Lichtgerät Elipar II, ESPE Dental-Medizin GmbH & Co. KG, Deutschland) in ca. 40 Sekunden ausgehärtet wird.

Beispiel 3

16,7 Gew.-Teile 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-1,3-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan, 4,5 Gew.-Teile 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 5,2 Gew.-Teile 1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 70,5 Gew.-Teile eines silanisierten pigmentierten Quarzes, 1,2 Gew.-Teile (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat und 1,9 Gew.-Teile Cumolhydroperoxid werden zu einer Paste geknetet, die durch Bestrahlen mit einer Lampe (Lichtgerät Elipar II, ESPE Dental-Medizin GmbH & Co. KG, Deutschland) in ca. 40 Sekunden ausgehärtet wird.

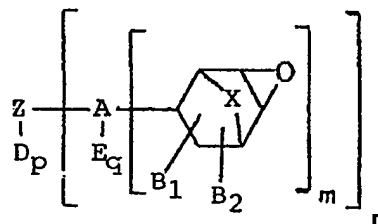
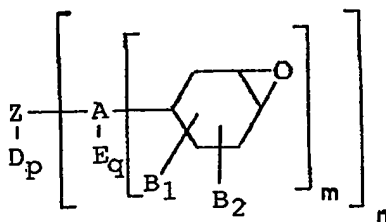
Beispiel 4

18 Gew.-Teile 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden, 13 Gew.-Teile 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 65,4 Gew.-Teile eines silanisierten pigmentierten Quarz, 1,5 Gew.-Teile (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat und 2,1 Gew.-Teile Cumolhydroperoxid werden zu einer Paste geknetet, die durch Bestrahlen mit einer Lampe (Lichtgerät Elipar II, ESPE Dental-Medizin GmbH & Co. KG, Deutschland) in ca. 40 Sekunden ausgehärtet wird.

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5 (Vergleich)
Druckfestigkeit [MPa]	388	331	361	355	385
Biegefestigkeit [MPa] (ISO 4049)	151	131	121	141	118
Volumenschrumpf [%]	1,3	0,8	0,7	1,0	2,2

Patentansprüche

1. Polymerisierbare Masse, enthaltend
(a) 3 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:

Typ ATyp B

in welcher bedeuten:

Z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 22 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können und wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

A einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

B₁, B₂, D, E unabhängig voneinander ein H-Atom oder einen aliphatischen Rest mit 1 bis 9 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

n 2-7,

m 1-10,

p 1-5,

q 1-5 und

X CH₂, S oder O,

(b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,

(c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe

(d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,

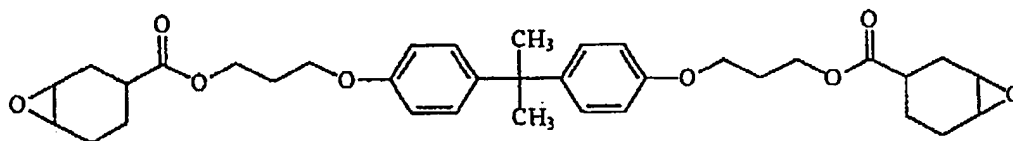
(e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe,

wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Masse bezogen sind.

2. Polymerisierbare Masse nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) eines oder mehrere der folgenden Epoxide enthält:

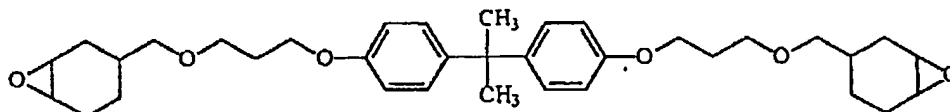
i) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propylen

5



ii) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-oxymethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden

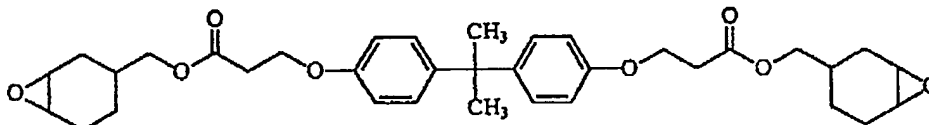
10



15

iii) 2,2-Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl(4,1-phenylenoxy-3,1-propylcarbonsäureester)]propyliden

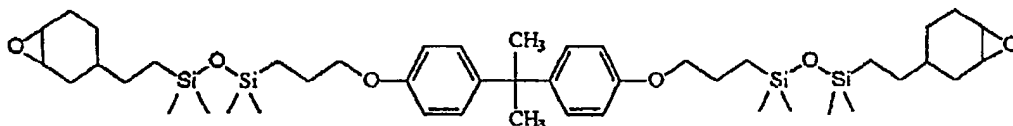
20



25

iv) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden

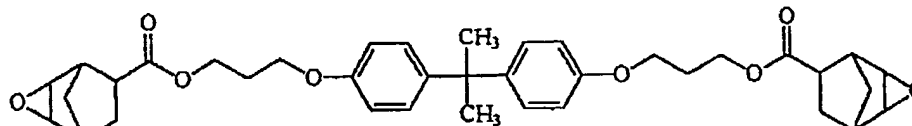
30



35

v) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]propyliden

40



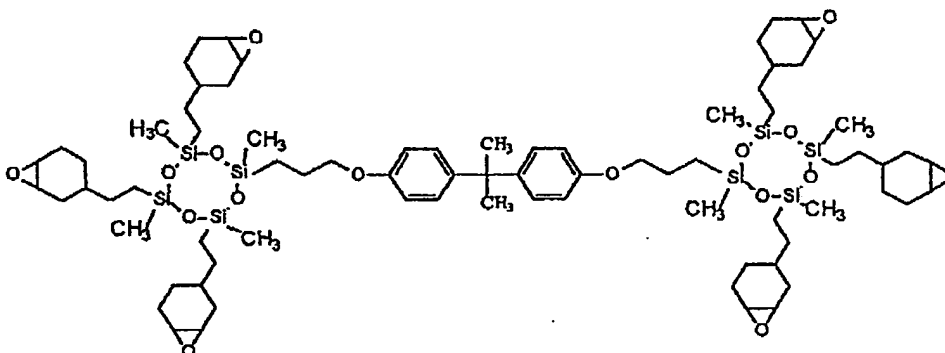
45

vi) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]-propyliden

50

vii) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-[3,5,7-tris(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]]propyliden

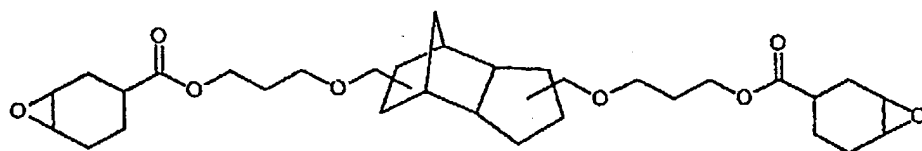
55



60

65

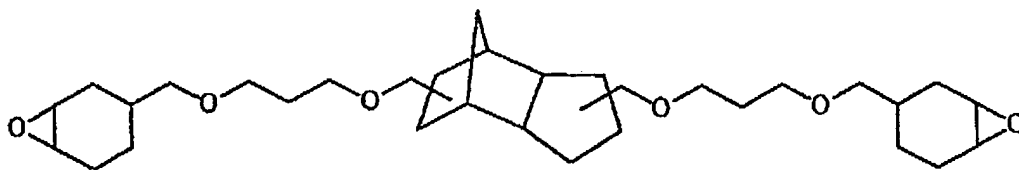
viii) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan



5

ix) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

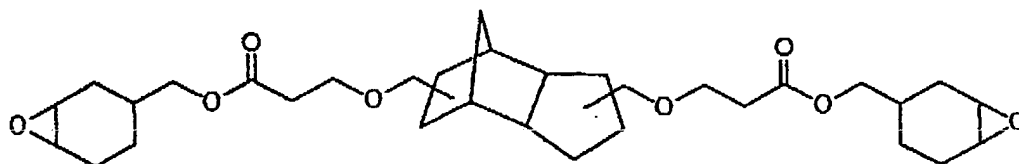
10



15

x) Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl-propancarbonsäure-1-oxy-methandiyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

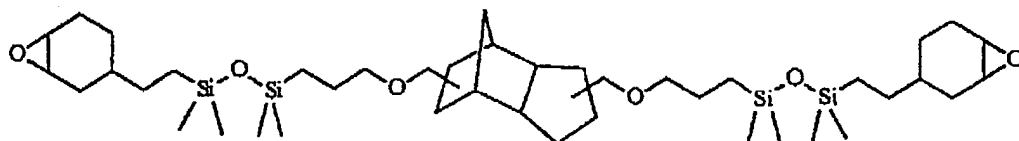
20



25

xi) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetra-methyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

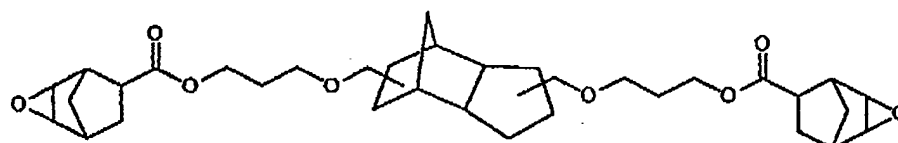
30



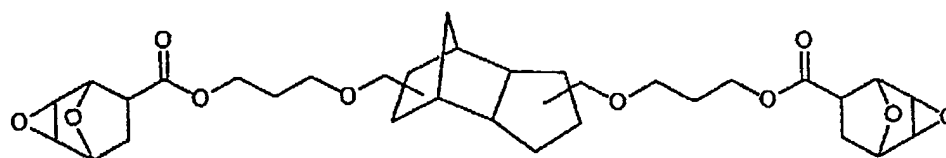
35

xii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl}tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

40

xiii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl}tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

45



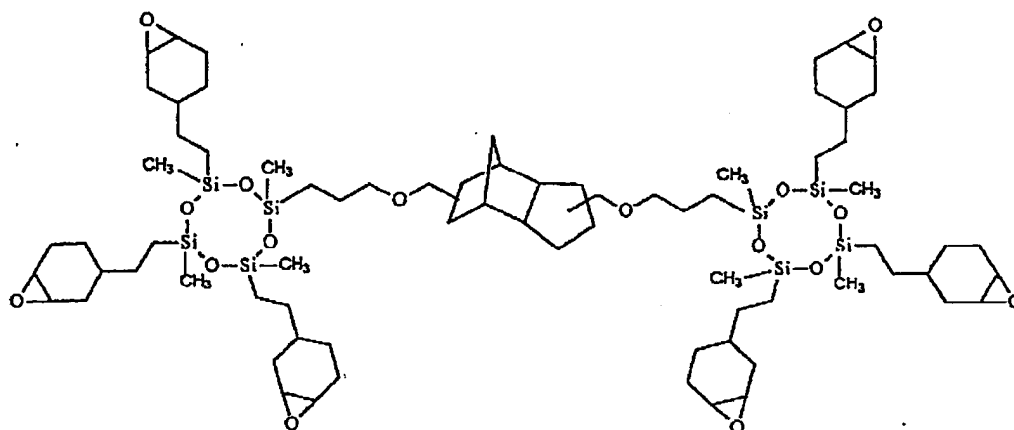
50

xiv) Bis(methandiyl-oxy-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

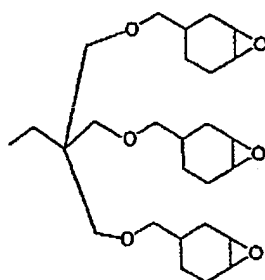
55

60

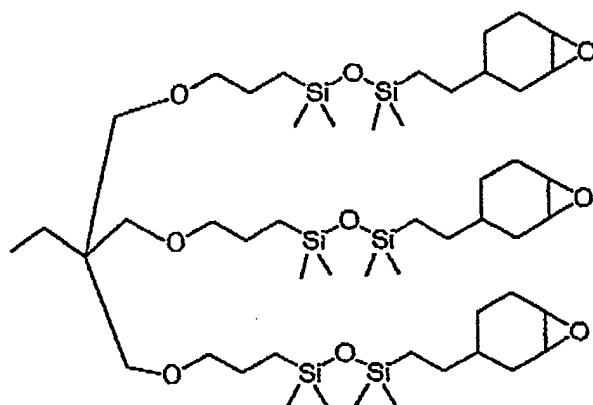
65



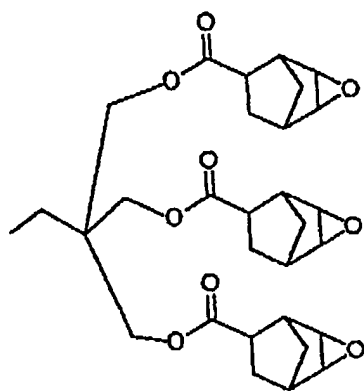
xv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan



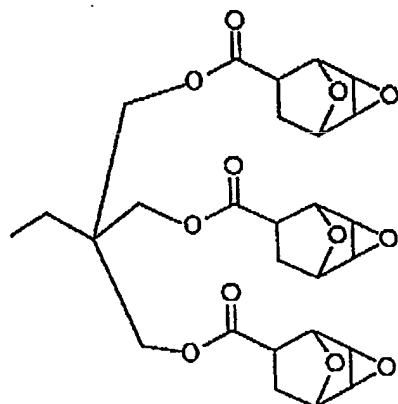
xvi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-1,3-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan



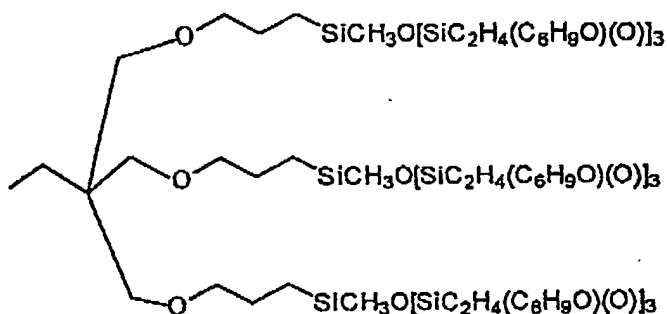
xvii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan



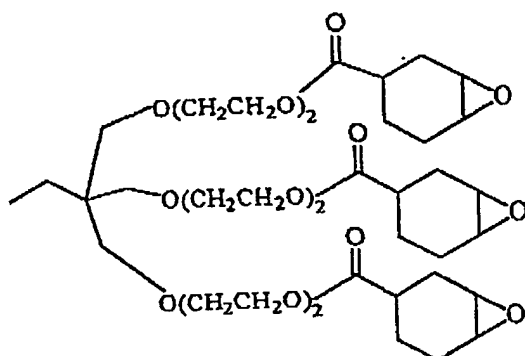
xviii) 1,1,1-Tris[methandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]propan



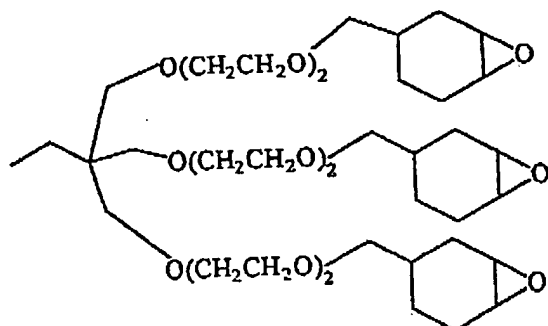
xix) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan



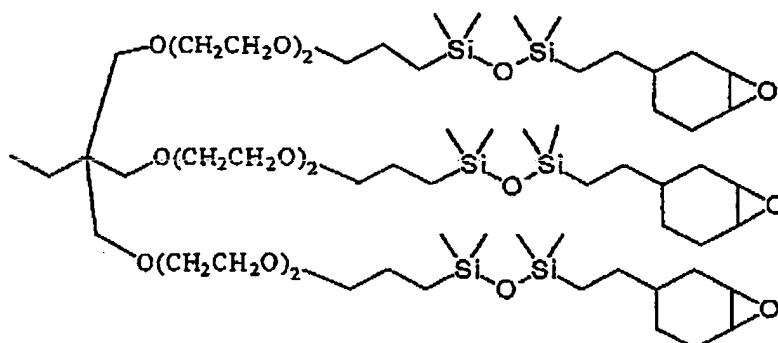
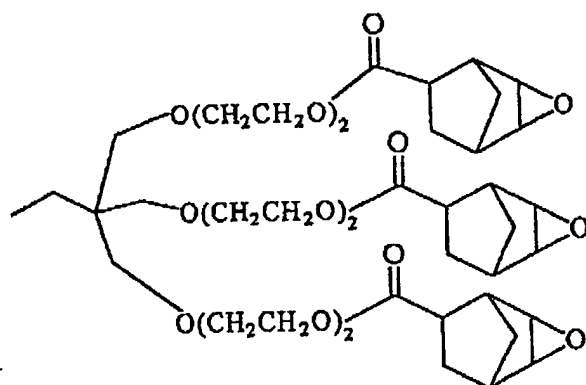
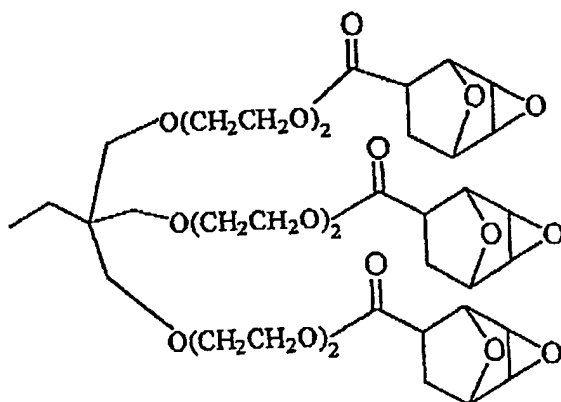
xx) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propan



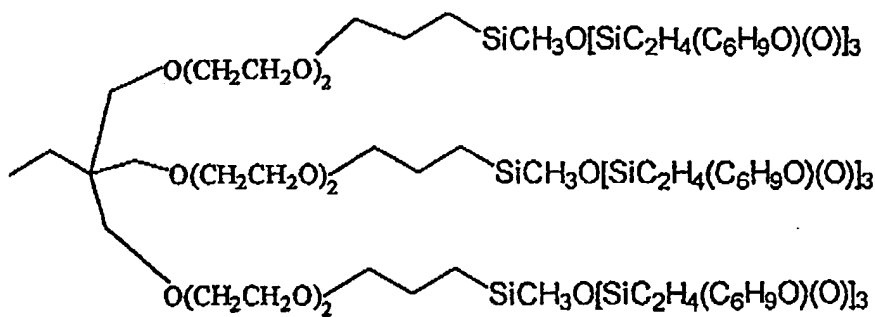
xxi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan



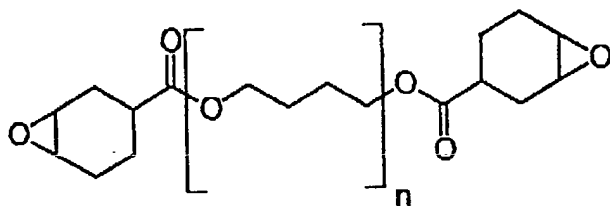
xxii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

xxiii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]propanxxiv) 1,1,1-Tris-methandiyl-oxy-bis(ethandiylloxy)-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]propan

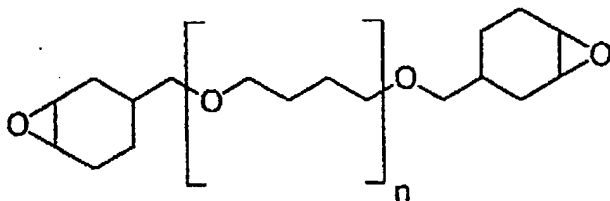
xxv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan



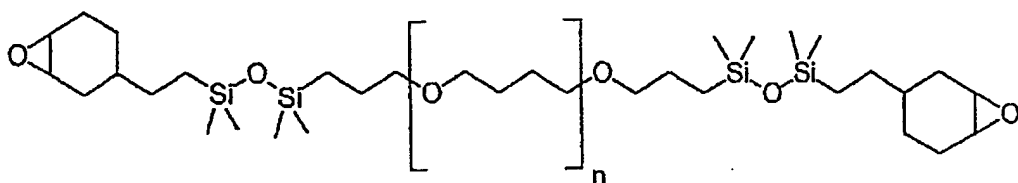
xxvi) α,ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylcarboxy]polytetrahydrofuran



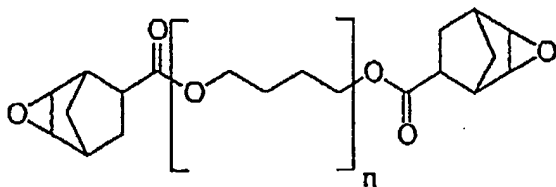
xxvii) α,ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl]polytetrahydrofuran



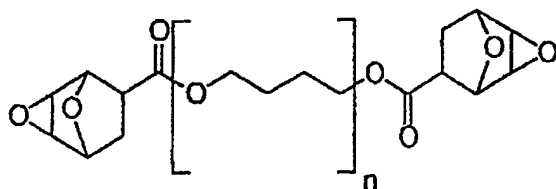
xxviii) α,ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylethandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-3,1-propandiyl]polytetrahydrofuran



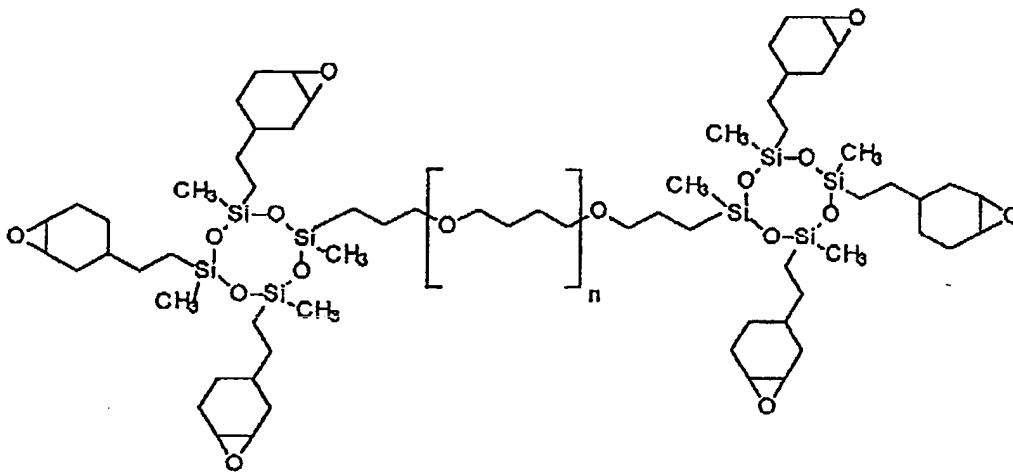
xxix) α,ω -Bis[3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]polytetrahydrofuran



xxx) α,ω -Bis[3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]polytetrahydrofuran



xxxi) α,ω -Bis-(3-propandiol-3,5,7-tris(2,1-ethandiol-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)polytetrahydrofuran



3. Polymerisierbare Masse nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als niederviskoses Epoxid gemäß Komponente b) 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexyl-3,4-epoxy-6-methyl-cyclohexancarboxylat, Dicyclopentadiendioxid, Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipinat, 1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiol-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 1,3,5,7,9-Pentakis(2,1-ethandiol-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxan, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(ethandiol-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan und/oder niedermolekulare Siloxane, die mit cycloaliphatischen Epoxiden funktionalisiert sind, enthält.

4. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Füllstoffe gemäß Komponente c) Quarz, gemahlene Gläser, Kieselgele oder Kieselsäuren oder deren Granulate enthält.

5. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verzögerer, Beschleuniger und/oder Initiatoren Lewis-Säuren oder Brønsted-Säuren oder Verbindungen, aus denen durch Bestrahlen mit UV- oder sichtbarem Licht, durch Wärme und/oder Druck solche Säuren entstehen, enthält.

6. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hilfsstoffe Diole, Verdünnungsmittel, Stabilisatoren, Inhibitoren und/oder Pigmente enthält.

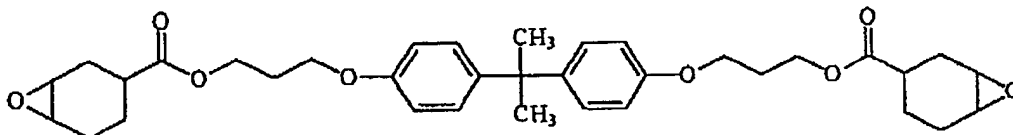
7. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 6, bestehend aus

A einer Katalysatorpaste, enthaltend die Epoxide der Komponenten (a) und (b), einen Teil oder dem gesamten Füllstoff der Komponente (c), gegebenenfalls Verzögerer oder Beschleuniger gemäß Komponente (d) und gegebenenfalls Hilfsstoffe der Komponente (e), sowie räumlich getrennt hiervon

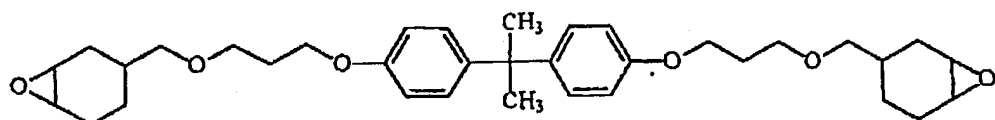
B einer Katalysatorpaste, enthaltend einen Initiator gemäß Komponente (d), gegebenenfalls einen Teil des Füllstoffs der Komponente (c) und gegebenenfalls Hilfsstoffe gemäß Komponente (e).

8. Epoxide, nämlich

i) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiol-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propylen

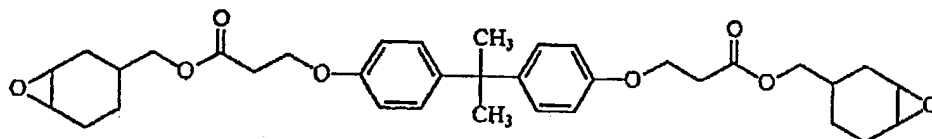


ii) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiol-oxy-methandiol-3,4-epoxycyclohexyl]propylen



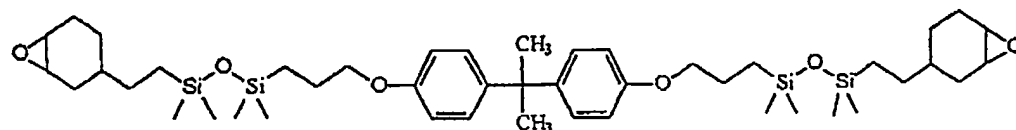
5

iii) 2,2-Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl(4,1-phenylenoxy-3,1-propylcarbonsäureester)]propyliden



10

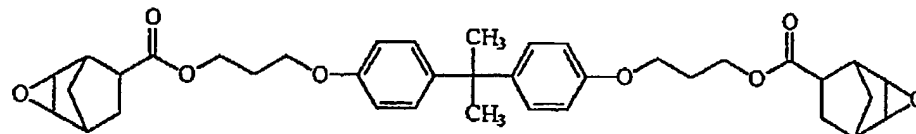
iv) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden



20

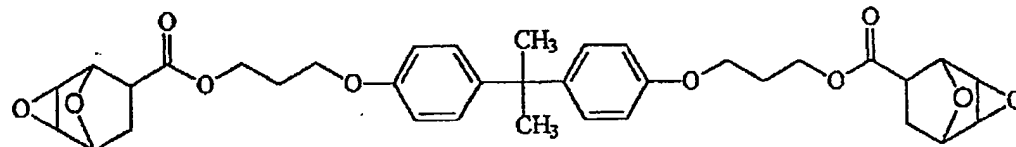
v) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]propyliden

25



30

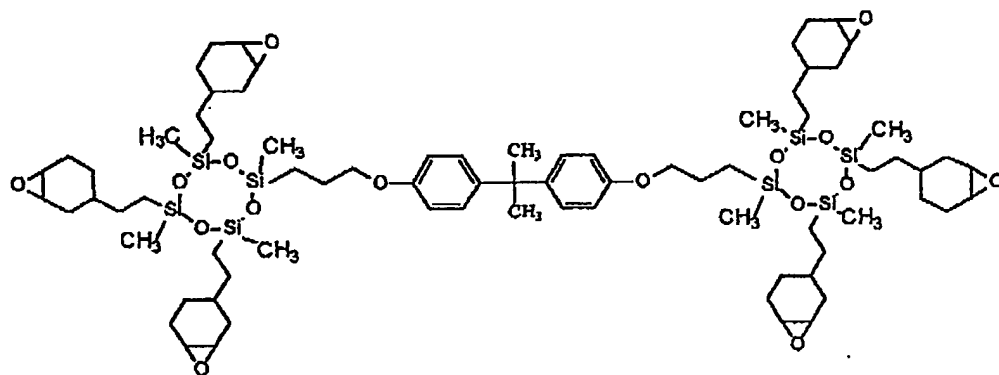
vi) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]propyliden



35

vii) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-[3,5,7-tris(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]]propyliden

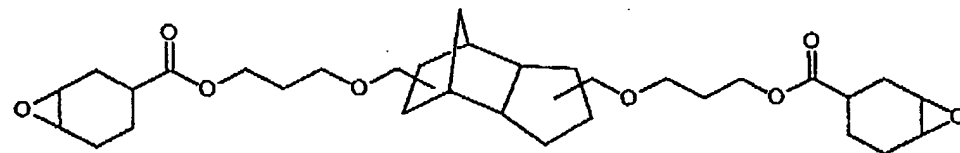
40



45

viii) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

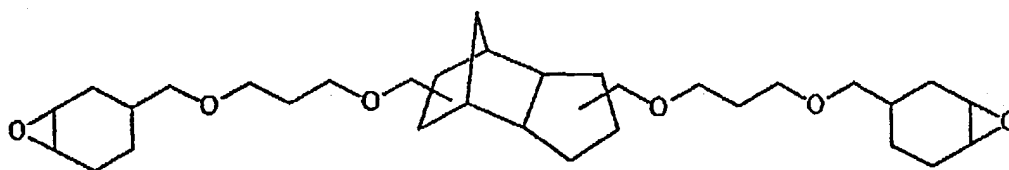
60



65

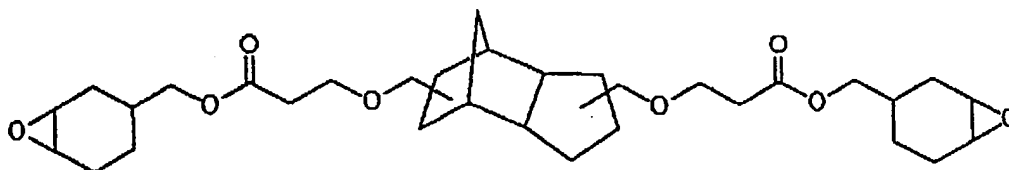
ix) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

5

x) Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl-propyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

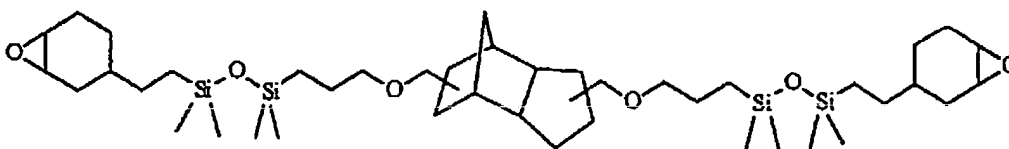
10

15

xi) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

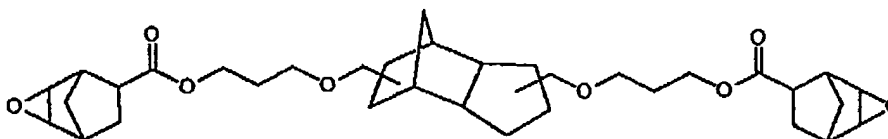
20

25

xii) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3-oxatrimethylsilyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

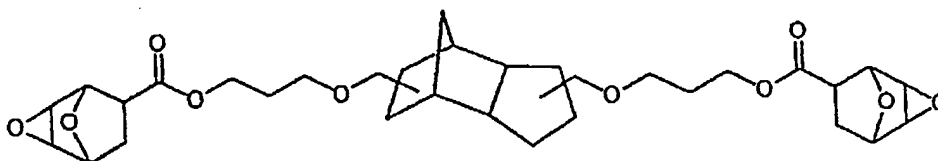
30

35

xiii) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatrimethylsilyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

40

45

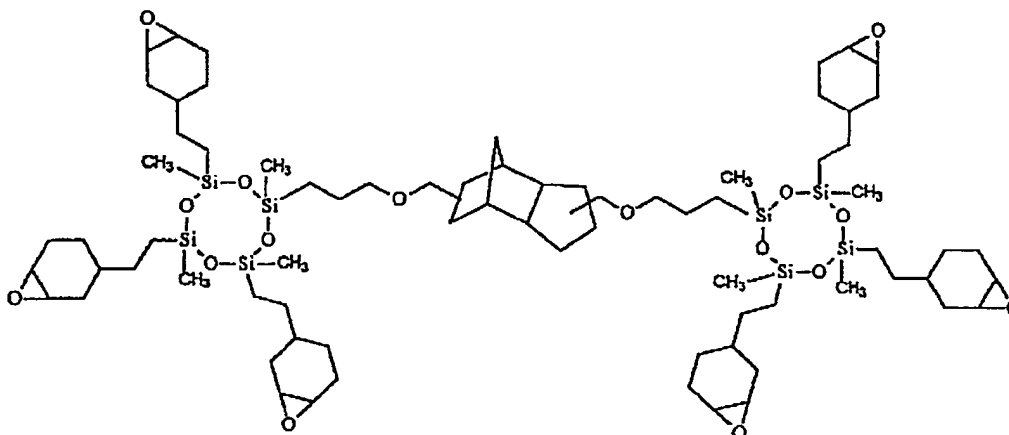
xiv) Bis(methandiyl-oxy-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

50

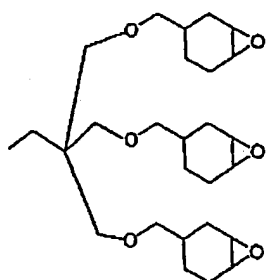
55

60

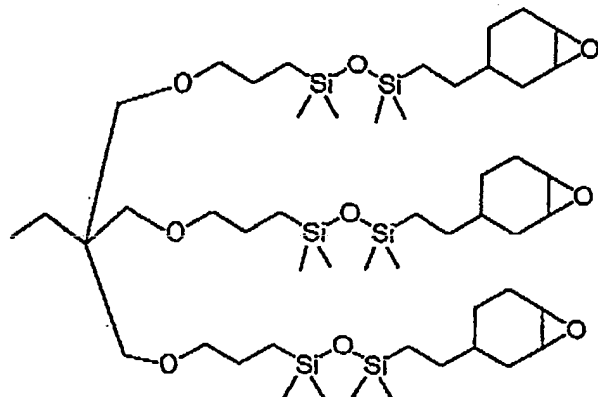
65



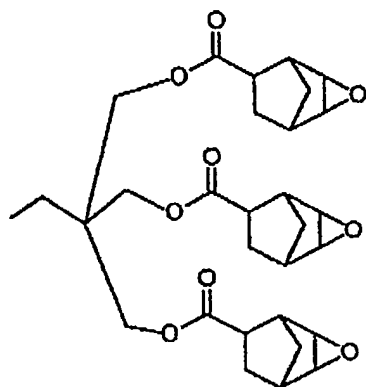
xv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan



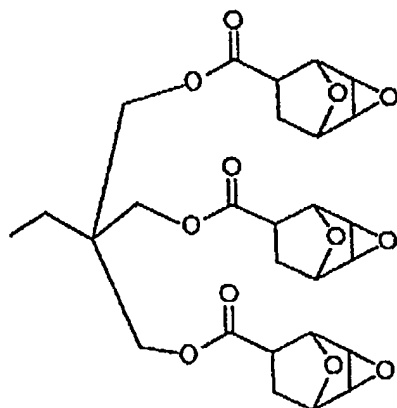
xvi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-1,3-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan



xvii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan



xviii) 1,1,1-Tris(methandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy)propan

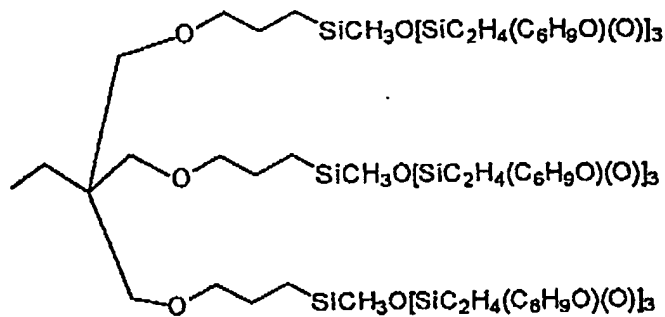


xix) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan

5

10

15

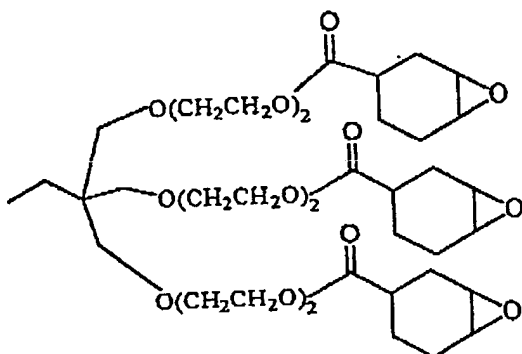


xx) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propan

20

25

30

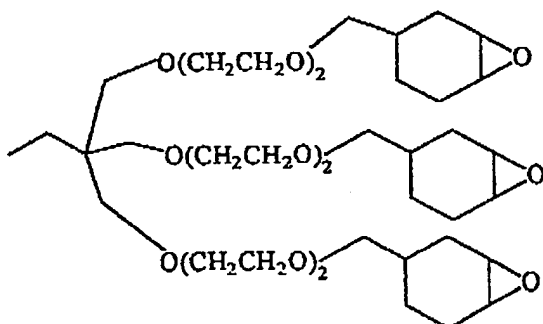


xxi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

35

40

45



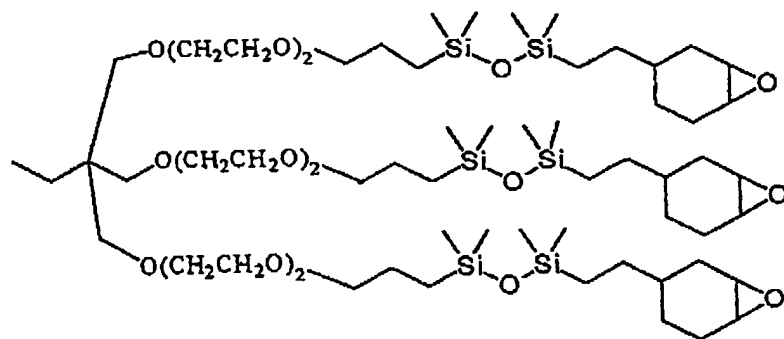
xxii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

50

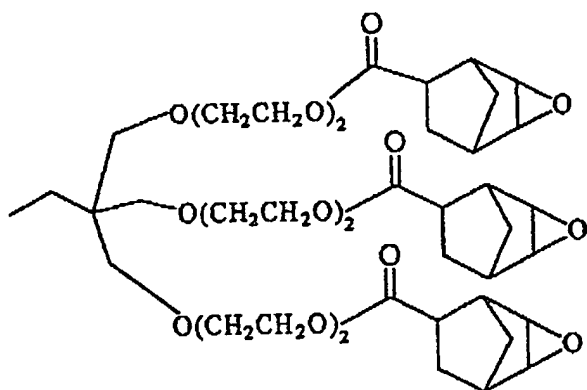
55

60

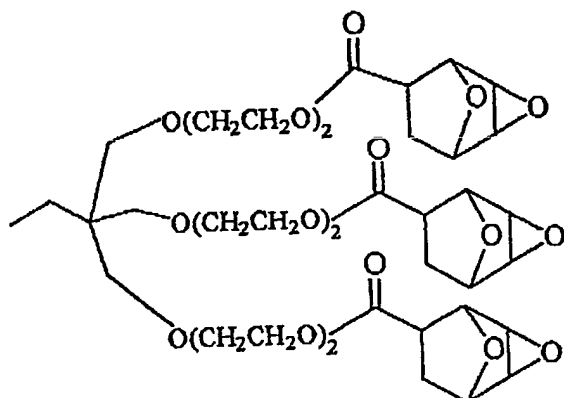
65



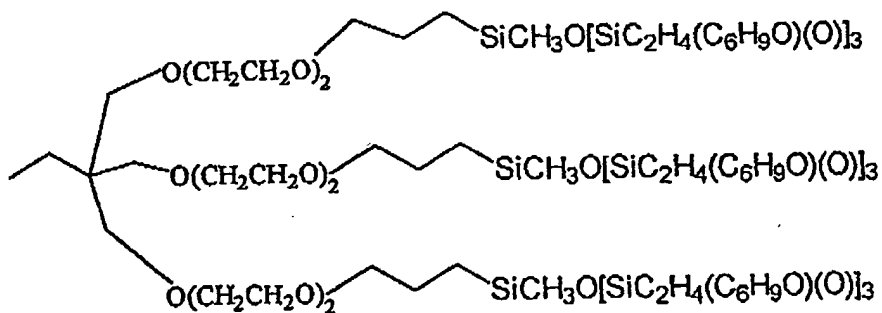
xxiii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]propan



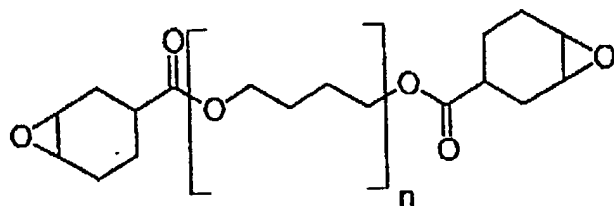
xxiv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]propan



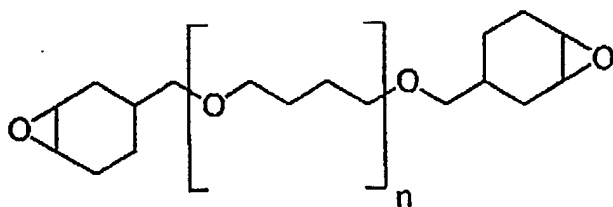
xxv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan



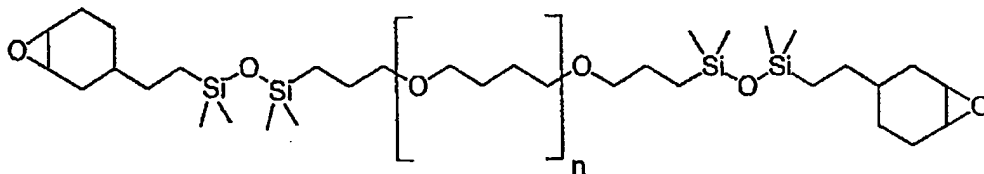
xxvi) α,ω-Bis[3,4-epoxycyclohexylcarboxy]polytetrahydrofuran



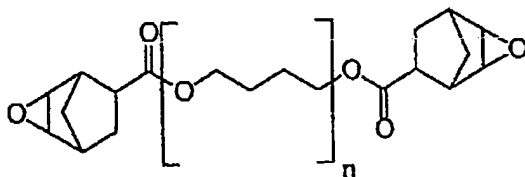
xxvii) α,ω-Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl]polytetrahydrofuran



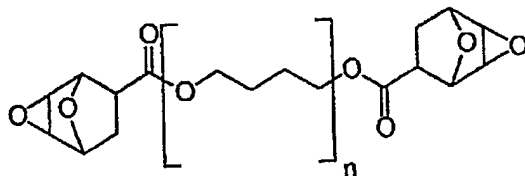
xxviii) α,ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylethandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-3,1-propandiyl]polytetrahydrofuran



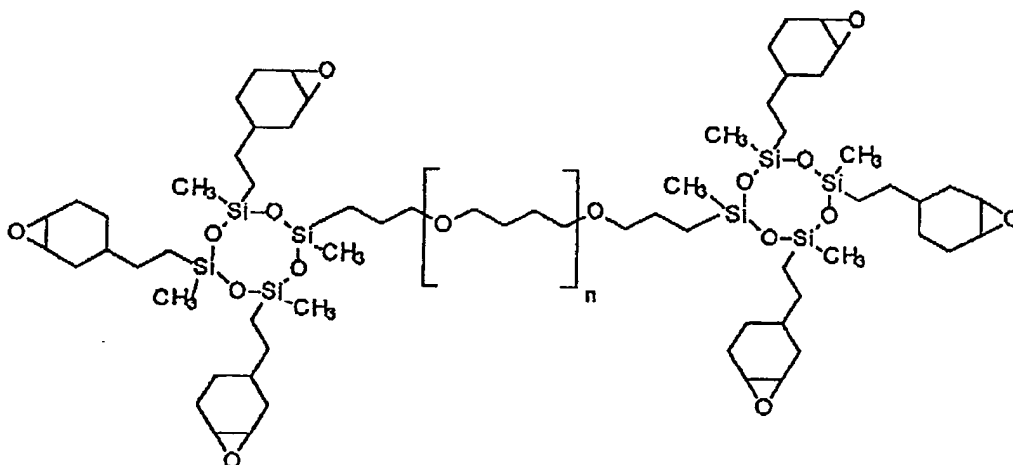
xxix) α,ω -Bis[3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]polytetrahydrofuran



xxx) α,ω -Bis[3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]polytetrahydrofuran



xxxi) α,ω -Bis-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)polytetrahydrofuran



9. Verwendung der polymerisierbaren Massen nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 7 oder der cycloaliphatischen Epoxide nach Patentanspruch 8 als Beschichtungsmittel.

10. Verwendung der polymerisierbaren Massen nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 7 oder der cycloaliphatischen Epoxide nach Patentanspruch 8 zum Verkleben von Substraten.

11. Verwendung der polymerisierbaren Massen nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 7 oder der cy-

DE 196 48 283 A 1

cloaliphatischen Epoxide nach Patentanspruch 8 als Dentalmassen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65